

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AB



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: **ES 2 061 572**

⑤① Int. Cl.³: **C07C 253/24**
C07C 255/08

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧⑥ Número de solicitud europea: **88112504.1**
- ⑧⑥ Fecha de presentación : **02.08.88**
- ⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 302 439**
- ⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **08.02.89**

⑤④ Título: **Procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo.**

③⑩ Prioridad: **07.08.87 DE 37 26 328**

⑦③ Titular/es: **Basf plc**
Basf House
151 Wembley Park Drive
Wembley Middlesex HA9 8JG, GB

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.12.94

⑦② Inventor/es: **Eichhorn, Hans-Dieter;**
Dancey, Martin John;
Herrmann, Guenter y
Steen, James Walker

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.12.94

⑦④ Agente: **Gómez-Acebo Pombo, J. Miguel**

Aviso:

En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

El acrilonitrilo se fabrica a nivel técnico industrial por medio de la amoxidación de propileno con amoníaco y un gas que contiene un oxígeno molecular, a una temperatura de 300 hasta 600°C, en presencia de un catalizador de óxido metálico que contiene telurio, en un lecho fluidificado. Durante el curso de la reacción decae la selectividad en acrilonitrilo, formándose cada vez en mayor medida productos secundarios, debido a la disminución del contenido en telurio del catalizador de óxido metálico empleado. Por tanto, no han faltado los intentos de regenerar el catalizador y mantener su actividad durante un período más largo.

En la DE-PS 2 560 480 ya se describe un procedimiento, por el que se impregnan o se rocían los catalizadores de óxido metálico que contienen telurio con una solución o suspensión acuosa de óxido metálico y telurio, secando después y calcinando seguidamente a una temperatura de 400 hasta 850°C. Aunque con los catalizadores tratados de esta manera se consigue incrementar durante la amoxidación del propileno la selectividad en acrilonitrilo, este procedimiento tiene el inconveniente de que es necesario retirar el catalizador de la zona de reacción y de que la regeneración abarca varias etapas. Según otro procedimiento descrito en la patente europea 57 041, la regeneración de los catalizadores de óxido metálico que contienen telurio se realiza añadiendo al catalizador fluidificado dióxido de telurio en forma de partículas sólidas. Sin embargo, este procedimiento tiene el inconveniente de que el dióxido de telurio volátil se arrastra fácilmente sin precipitarse sobre el catalizador, no garantizándose un contacto uniforme del catalizador con el dióxido de telurio.

La GB-A 2, 144, 049 describe la regeneración de catalizadores que contienen Te adecuados para la amoxidación de propileno, por medio de la adición en forma sólida de una combinación de compuestos calcinados que contienen Te y Mo a la zona de reacción durante la amoxidación.

Por tanto, se planteaba la tarea técnica de regenerar en un procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo por medio de la amoxidación de propileno el catalizador existente en el lecho fluidificado sin interrumpir la reacción, por el que el compuesto de telurio aportado es fácil de dosificar y por el que se asegura un contacto uniforme del catalizador a regenerar.

Esta tarea se soluciona con un procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo por medio de la amoxidación de propileno con amoníaco y un gas que contiene oxígeno molecular, a una temperatura de 300 hasta 600°C, en presencia de un catalizador de óxido metálico que contiene telurio así como al menos uno de los metales hierro, molibdeno o antimonio en el lecho fluidificado, y la regeneración del catalizador, y, por el que al catalizador se le añade durante la reacción compuestos de telurio oxidicos o compuestos de telurio que, bajo las condiciones de reacción, constituyen compuestos de telurio oxidicos en forma disuelta o suspendada.

El nuevo procedimiento tiene la ventaja de

que se consigue mantener de forma sencilla la actividad del catalizador durante un tiempo más largo y de que se logra alimentar los catalizadores uniformemente con los compuestos de telurio oxidicos. El nuevo procedimiento también tiene la ventaja de que no cambia el comportamiento de fluidificación del lecho del catalizador. Además, el procedimiento tiene la ventaja de que los compuestos de telurio se pueden dosificar de forma fácil y precisa.

Como sustancias de partida se emplean el propileno, amoníaco y oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular. Los gases adecuados que contienen oxígeno molecular, contienen además de 15 hasta 99 % en volumen, particularmente 18 hasta 80 % en volumen de oxígeno molecular, gases inertes como el nitrógeno, dióxido de carbono así como gases nobles. Una mezcla adecuada es, por ejemplo, el aire. Ventajosamente se cumple una proporción molar de oxígeno molecular: propileno como 0,3: 1 hasta 10:1, así como una proporción de amoníaco propileno de 0,1 hasta 5:1.

La reacción se realiza a una temperatura de 300 hasta 600°C, particularmente de 400 hasta 500°C. Convenientemente se mantienen durante este proceso presiones de 0,5 y 4 bar.

La reacción se realiza en el lecho fluidificado en presencia de un catalizador de óxido metálico que contiene telurio y al menos uno de los metales hierro, molibdeno o antimonio. Preferentemente se emplean catalizadores que contienen en forma oxidica hierro y antimonio, así como telurio. Ventajosamente los catalizadores se han aplicado sobre un soporte de, por ejemplo, dióxido de silicio, óxido de aluminio, silicato de aluminio. dióxido de titanio o mezclas de éstos mismos. Se prefieren especialmente los catalizadores de la fórmula $Fe_{10}Sb_aTe_bMe_cX_dO_e$, representando Me al menos uno de los elementos vanadio, molibdeno y tungsteno, X al menos uno de los elementos cobre, magnesio, cinc, lantano, cerio, aluminio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, bismuto, estaño, fósforo y boro, a un número de 5 hasta 60, b un número de 0,1 hasta 10, c un número de 0,01 hasta 10, d un número de 0 hasta 20, y representando e el número de átomos de oxígeno que se corresponde con los óxidos que se obtienen por la unión de los componentes descritos. Los catalizadores de óxidos metálicos que contienen telurio, adecuados para el lecho fluidificado, muestran por regla general una distribución de tamaño de partícula en el intervalo de 5 hasta 200 μm .

La adición de las sustancias de partida a la zona de reacción puede tener lugar de distintas formas. Por ejemplo, en primer lugar cabe la posibilidad de aportar al reactor desde abajo de lecho fluidificado aire por medio de un sistema de distribución, manteniendo de esta manera las partículas del catalizador en estado fluidificado mientras que, el propileno y amoníaco, se aportan individualmente o en forma de mezcla a la zona de reacción por medio de un sistema de toberas separado. Para garantizar una mezcla óptima, la mezcla de amoníaco-propileno se aporta ventajosamente al lecho fluidificado del catalizador por medio de un gran número de toberas. En este sentido ha demostrado ser útil, disponer la

alimentación de la mezcla de amoníaco-propileno por encima de la alimentación de aire.

Sin embargo, la aportación de las sustancias de partida a la zona de reacción también puede realizarse de otra forma. Por ejemplo, también es posible enriquecer la mezcla de amoníaco-propileno con aire u oxígeno molecular, o contener aire u oxígeno molecular, aportándola a distintos niveles radiales de la zona de reacción. Según otra forma de trabajo, se mezclan totalmente el amoníaco, propileno y aire u oxígeno molecular, aportando éstos a la zona de reacción por el sistema de distribución desde la parte de abajo del fondo de la zona fluidificada, o también adicionalmente a distintos niveles radiales del lecho fluidificado.

La velocidad en el espacio definida como la masa del catalizador en gramos por cantidad en volumen de las sustancias de partida gaseosas (propileno, amoníaco y aire u oxígeno molecular), en cm^3 (a temperaturas normales y presión normal) por segundo, asciende, por regla general, a 1 hasta 15, preferentemente 2 hasta 10.

Según la invención, al catalizador se le añaden durante la reacción compuestos de telurio oxídicos o compuestos de telurio que, bajo las condiciones de reacción, forman compuestos de telurio oxídicos, en forma disuelta o suspensada, especialmente en forma disuelta.

La solución empleada en el caso del procedimiento según la invención, contiene al menos un compuesto de telurio oxídico como el ácido ortotelúrico o el ácido telúrico. Las soluciones que contienen telurio también se pueden fabricar mediante la disolución de telurio metálico, monóxido de telurio, dióxido de telurio, ácido teluroso en ácido nítrico. Otra posibilidad consiste en, por ejemplo, disolver metal telúrico en peróxido de hidrógeno.

Por regla general, estas soluciones contienen compuestos de telurio oxídico en una cantidad de 0,05 hasta 250 gr/l, particularmente de 0,1 hasta 150 gr/l, calculado como telurio.

Junto a éstas, las soluciones que contienen telurio también pueden contener otras sustancias activas de catalizador. De esta forma, por ejemplo, a un catalizador que contiene molibdeno se le puede aportar un compuesto de molibdeno. Son compuestos de molibdeno adecuados, por ejemplo, el dióxido de molibdeno, trióxido de molibdeno, metamolibdato de amonio, paramolibdato de amonio, ácido fosfomolibdico, ácido de boromolibdato o molibdato-oxalatos. La cantidad disuelta depende naturalmente de la solubilidad de los compuestos empleados y del tipo de disolvente.

Según otra forma de trabajo de la invención, al catalizador se le aporta durante la reacción la suspensión de un compuesto de telurio oxídico o al menos un compuesto de telurio que, bajo las condiciones de reacción, forma compuestos de telurio oxídicos. Se emplean preferentemente suspensiones de dióxido de telurio, óxido de telurio, trióxido de telurio o ácido ortotelúrico, ácido telúrico, así como también ácido teluroso. El contenido en compuestos de telurio es por regla general de 1 hasta 200 gr/l, especialmente de 2 hasta 100 gr/l, calculado como telurio. En este sen-

tido, la suspensión acuosa de compuestos de telurio también puede contener otras sustancias activas de catalizador, por ejemplo, en el caso de un catalizador que contiene molibdeno, compuestos de molibdeno como el metamolibdato de amonio, paramolibdato de amonio o molibdato-oxalatos; también dióxido de molibdeno o trióxido de molibdeno.

También es posible una forma de trabajo, por la que los compuestos de telurio están presentes en forma disuelta y por la que las otras sustancias activas, como los compuestos de molibdeno, están presentes en forma suspensada o a la inversa.

Para la fabricación de una suspensión estable ha demostrado ser útil añadir sustancias auxiliares suspensantes en cantidades efectivas. Son sustancias auxiliares adecuadas, por ejemplo, los tensioactivos como los alcoholes, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidona, polietilenglicoles.

La aportación de la solución o suspensión que contiene los compuestos de telurio puede tener lugar de forma continua o intermitente. Por regla general la cantidad se elige de manera que se mantiene la actividad del catalizador bajo las condiciones de reacción elegidas. Ventajosamente se mantienen 50 hasta 200 %, especialmente 90 hasta 150 % de la cantidad de telurio contenida originalmente en el catalizador nuevo. Esto es fácil de comprobar, extrayendo de cuando en cuando muestras de catalizador del lecho fluidificado, analizando las mismas y orientando la cantidad de solución o suspensión de telurio a aportar en base a este análisis.

Como disolvente o suspensante sirve preferentemente el agua o el ácido nítrico. Sin embargo, por otro lado también es posible emplear otros disolventes adecuados como una solución acuosa de amoníaco, acetonitrilo o acrilonitrilo.

La aportación de la solución que contiene compuestos de telurio o la suspensión que contiene compuestos de telurio se realiza ventajosamente en varios lugares a la vez, particularmente en aquellos lugares en los que se dan unas condiciones de mezcla óptimas. La solución o suspensión se añade convenientemente en los mismos lugares que las sustancias de partida. Ha dado un resultado especialmente bueno, cuando las soluciones o suspensiones a aportar que contienen compuestos de telurio se aportan directamente al lecho fluidificado.

Una ventaja considerable del procedimiento según la invención consiste en que, debido a la forma de aportación técnicamente sencilla de la solución o suspensión que contiene los compuestos de telurio al lecho fluidificado, también se pueden compensar las pérdidas inesperadas de telurio de mayor cuantía, sin influir por ello negativamente sobre el comportamiento del catalizador o sin producir en el reactor una concentración en sustancias inertes demasiado alta como sucede, por ejemplo, cuando al lecho del catalizador se le aportan sustancias sólidas que contienen telurio, en caso dado, sobre un soporte inerte.

El acrilonitrilo que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento según la invención se emplea, por ejemplo, para la fabricación de poli-acrilonitrilo o adipodinitrilo.

El procedimiento según la invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes. Las partes en peso indicadas en los ejemplos se comportan respecto de las partes en volumen como el kilogramo respecto del litro.

Ejemplo comparativo 1

A 1000 partes en peso de un catalizador con la siguiente composición $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{1,36}\text{Cu}_{3,2}\text{Mo}_{0,56}\text{W}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{O}_{67,1}(\text{SiO}_2)_{53}$, cuyo contenido en telurio ha bajado hasta un 88% del valor original, se hacen entrar en contacto en un lecho fluidificado con una cantidad de 635000 partes en volumen por hora (referido a condiciones normalizadas) de una mezcla de gases a partir de propileno, amoníaco y aire. La mezcla de gases posee una proporción molar de aire: propileno de 11,0 y una proporción molar de amoníaco: propileno de 1,0. La temperatura en el lecho fluidificado del catalizador es de 448°, la presión de 2,08 bar.

El gas que sale del reactor se investiga cromatográficamente, determinándose la selectividad de la formación de acrilonitrilo y el grado de transformación del propileno y el rendimiento en acrilonitrilo. Los resultados se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo comparativo 2

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 1 con la excepción de que se emplea un catalizador con la composición siguiente de $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{27,5}\text{Te}_{1,27}\text{Cu}_{3,6}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,2}\text{B}_{0,5}\text{P}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{86,9}(\text{SiO}_2)_{50}$. El catalizador aún muestra 94% de su valor original en telurio y no muestra, debido a un tiempo de empleo más prolongado, los rendimientos originales en productos de valor.

Los resultados del ensayo se indican en la tabla siguiente.

Ejemplo 1 (según la invención)

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 1 con la excepción de que a lo largo de un tiempo de 14 horas se aportan adicionalmente al reactor por cada 1000 partes en peso de catalizador y hora 10 partes en volumen de una solución de ácido ortotelúrico en agua, disolviéndose para la fabricación de la solución 12 partes en peso de ácido ortotelúrico en 100 partes en volumen de agua.

El gas de salida del reactor se investiga por cromatografía de gases después de un tiempo de 48 horas, contado desde que termina la aportación de la solución acuosa que contiene el ácido ortotelúrico. Los resultados se hallan contenidos en la tabla.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 2 con la excepción de que a lo largo de un tiempo de 13 horas se aportan adicionalmente al reactor por cada 1000 partes en peso de catalizador y hora 10 partes en volumen de la solución de ácido ortotelúrico en agua según el ejemplo 1.

Pasado un período de 48 horas se investiga el gas de salida del reactor; los resultados están reflejados en la tabla siguiente.

Ejemplo 3 (según la invención)

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 2

con la excepción de que a lo largo de un tiempo de 2 horas se aportan al reactor por cada 1000 partes en peso de catalizador y hora 7,5 partes en peso de una suspensión de 7,5 partes en peso de dióxido de telurio en 20 partes en volumen de agua.

Después de 48 horas se analiza el gas de salida de reactor.

Ejemplos comparativo 3

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 1 con la excepción de que el catalizador se emplea, al igual que en el ejemplo comparativo 2, en estado nuevo sin usar. La tabla que sigue a continuación muestra los resultados de la prueba después de 48 horas así como después de 588 horas.

Ejemplo 4 (según la invención)

Se repite el ensayo del ejemplo comparativo 3 con la excepción de que pasadas 168 horas al reactor se aportan adicionalmente en aproximadamente 3 horas una solución que contiene telurio. La solución que contiene telurio, a aportar por cada 1000 partes en peso de catalizador, se fabrica suspendiendo 1,9 partes en peso de polvo de telurio metálico en 10 partes en volumen de agua y mezclando lentamente la suspensión calentada a aproximadamente 95°C con 6 partes en volumen de una solución acuosa de H_2O_2 al 35%. Pasados respectivamente alrededor de 168 horas después de la última adición de la solución que contiene telurio, se repite la adición. Después de un tiempo total de funcionamiento de aproximadamente 690 horas, se analiza el gas de salida de reacción y se determinan los rendimientos de producto de valor. Las muestras de catalizador extraídas del reactor demuestran que el contenido en telurio del catalizador se ha incrementado a lo largo de este período hasta aproximadamente 129% del contenido original.

Ejemplo 5 (según la invención)

Se repite el ensayo del ejemplo 4 con la excepción de que la solución a aportar por 1000 partes en peso de catalizador se fabrica disolviendo 1,85% en peso de polvo de telurio metálico en una cantidad suficiente de ácido nítrico al 45% y mezclando la solución que contiene nitrato telúrico con agua hasta alcanzar un volumen de 20 partes en volumen. Una vez terminado el ensayo, las muestras de catalizador extraídas demuestran que el contenido en telurio del catalizador se ha incrementado respecto del contenido original en 21%.

Los resultados de los ejemplos 1 hasta 3 así como los de los ejemplos según la invención 1 hasta 5 demuestran, que es posible realizar un procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo por medio de la amoxidación de propileno y el empleo de un catalizador que contiene telurio con rendimientos de producto de valor invariablemente altos, cuando durante el curso de la realización de la reacción de amoxidación al catalizador se le hace entrar en contacto con una solución o suspensión que contiene telurio.

TABLA
Resultados de las pruebas

	Ejemplo comp. 1	Ejemplo comp. 2	Ejem plo 1	Ejem plo 2	Ejem plo 3
Selectividad para acrilonitrilo %	76,30	76,58	77,79	78,47	78,32
Conversión de propileno %	94,91	95,09	95,40	95,50	95,30
Rendimiento en acrilonitrilo %	72,42	72,82	74,21	74,94	74,64

(cont.)

	Ejemplo comp. 3 después		Ejemplo 4	Ejemplo 5
	de 48 h	588 h		
Selectividad para acrilonitrilo %	78,85	76,65	78,90	78,81
Conversión de propileno %	95,71	95,22	95,59	95,71
Rendimiento en acrilonitrilo %	75,47	72,99	75,42	75,43

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo por medio de la amoxidación de propileno y oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular a una temperatura de 300 hasta 600°C, en presencia de un catalizador de óxido metálico que contiene telurio y al menos uno de los metales hierro, molibdeno o antimonio, en el lecho fluidificado, regenerando el catalizador, **caracterizado** porque durante la reacción se añaden al catalizador compuestos de telurio oxídicos o compuestos de telurio que, bajo las condiciones de reacción, forman compuestos de telurio oxídicos, en forma disuelta o suspensada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea una solución o suspensión de compuesto de telurio en agua o ácido nítrico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se mantiene 50 hasta 200% del contenido original en telurio del catalizador.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado** porque al lecho fluidificado se añaden directamente una solución o suspensión que contiene compuestos de telurio

oxídicos o compuestos de telurio que, bajo las condiciones de reacción, forman compuestos de telurio oxídicos.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado** porque la empleada solución o suspensión de compuestos de telurio oxídicos o compuestos de telurio que, bajo las condiciones de reacción, forman compuestos oxídicos, contiene adicionalmente compuestos de molibdeno en forma disuelta o suspensada.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado** porque se emplea un catalizador que contiene hierro y óxido de antimonio, así como óxidos de telurio.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado** porque se emplea un catalizador que se corresponde con la fórmula general $Fe_{10}Sb_aTe_bMe_cX_dO_e$, representando Me al menos uno de los elementos vanadio, molibdeno y tungsteno, X al menos uno de los elementos cobre, magnesio, cinc, lantano, cerio, aluminio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, bismuto, estaño, fósforo y boro, a un número de 5 hasta 60, b un número de 0,1 hasta 10, c un número de 0,01 hasta 10, d un número de 0 hasta 20 y correspondiendo e al número de átomos de oxígeno de los óxidos metálicos.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.